

**METHOD FOR SYNTHESIZING DIAMOND****Publication number:** JP7277890**Publication date:** 1995-10-24**Inventor:** CHIKUNO TAKASHI; IMAI TAKAHIRO; OTA YUKIHIRO;  
FUJIMORI NAOHARU**Applicant:** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES**Classification:****- international:** C30B29/04; C23C16/26; C23C16/27; C30B29/04; C23C16/26;  
(IPC1-7): C30B29/04; C23C16/26**- European:****Application number:** JP19940065868 19940404**Priority number(s):** JP19940065868 19940404[Report a data error here](#)**Abstract of JP7277890****PURPOSE:** To synthesize high quality diamond in a vapor phase at a high rate of synthesis.**CONSTITUTION:** Carbon, nitrogen and hydrogen or these gases and oxygen or boron-contg. gas are used as gaseous starting materials and diamond having 3-1,000ppm ratio of the number of nitrogen atoms to that of hydrogen atoms or 3-100% ratio of the number of oxygen atoms to that of carbon atoms is synthesized in a vapor phase. Since a very small amt. of nitrogen is added as gaseous starting material, high quality diamond is synthesized in a vapor phase at an increased rate of synthesis.Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-277890

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 30 B 29/04  
C 23 C 16/26

識別記号

府内整理番号

R 8216-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-65868

(22)出願日 平成6年(1994)4月4日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 築野 孝

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 今井 貴浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 太田 進啓

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 上代 哲司 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ダイヤモンドの合成法

(57)【要約】

高品質で、合成速度の早いダイヤモンドの気相合成法を  
提供することにある。

【構成】 原料ガスとして炭素、窒素、水素、またはこ  
れらに酸素または硼素含有ガスを用い、窒素と水素の原  
子数の比率が3 ppm以上、1000 ppm以下または  
酸素と炭素の原子数の比率が3%以上100%以下であ  
ることを特徴とするダイヤモンドの気相合成法。

【効果】 原料ガスとして、窒素を微量添加することに  
よってダイヤモンドの品質が高く、かつダイヤモンドの  
合成速度を高めるダイヤモンドの気相合成が可能であ  
る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)を含む導入ガスを用いて、ダイヤモンドの単結晶を気相からエピタキシャル成長させるダイヤモンドの合成法であって、ガス内の[N]/[H]が3ppm以上1000ppm以下であることを特徴とするダイヤモンドの合成法。

【請求項2】 少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)、酸素(O)を含む導入ガスを用いて、ダイヤモンドの単結晶を気相からエピタキシャル成長させるダイヤモンドの合成法であって、ガス内の[O]/[C]が3%以上100%以下であることを特徴とする第1項に記載のダイヤモンドの合成法。

【請求項3】 少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)を含む導入ガスを用いて、ダイヤモンドの単結晶を気相からエピタキシャル成長させるダイヤモンドの合成法であって、主たる成長面が{100}または{100}からの方位ずれが10°以内の面であることを特徴とする第1項に記載のダイヤモンドの合成法。

【請求項4】 少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)を含む導入ガスを用いて、ダイヤモンドの単結晶を気相からエピタキシャル成長させるダイヤモンドの合成法であって、主たる成長面が{111}または{111}からの方位ずれが10°以内の面であることを特徴とする第1項に記載のダイヤモンドの合成法。

【請求項5】 少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)を含む導入ガスを用いて、ダイヤモンドの単結晶を気相からエピタキシャル成長させるダイヤモンドの合成法であって、成長時における基板温度が1000°C以上1300°C以下であることを特徴とする第1項に記載のダイヤモンドの合成法。

【請求項6】 少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)を含む導入ガスを用いて、ダイヤモンドの単結晶を気相からエピタキシャル成長させるダイヤモンドの合成法であって、方位を揃えて配置された複数の基材の上に一体のダイヤモンドを成長させることを特徴とする第1項に記載のダイヤモンドの合成法。

【請求項7】 少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)、硼素(B)を含む導入ガスを用いてダイヤモンドの単結晶を気相からエピタキシャル成長させるダイヤモンドの合成法であって、ガス内の窒素原子の数密度に対する硼素原子の数密度の比率が0.01以上10以下であることを特徴とする第1項に記載のダイヤモンドの合成法。

【請求項8】 少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)を含む導入ガスを用いて、ダイヤモンドを気相からダイヤモンド以外の基板上に成長させる方法であって、ガス内の[N]/[H]が3ppm以上1000ppm以下となる条件下において、{100}配向したダイヤモンドを合成することを特徴とするダイヤモンドの

合成法。

【請求項9】 少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)を含む導入ガスを用いて、単結晶ダイヤモンドを気相からダイヤモンド以外の単結晶基板上に成長させる方法であって、ガス内の[N]/[H]が3ppm以上1000ppm以下であることを特徴とするダイヤモンドの合成法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はダイヤモンドの製造方法、加工方法に関し、特に半導体材料、電子部品、光学部品、切削工具、耐摩工具、精密工具などに用いられる大型のダイヤモンド、特に単結晶ダイヤモンドの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ダイヤモンドは高硬度、高熱伝導率の他、高い光透過率、ワイドバンドギャップなどの数多くの優れた性質を有することから、各種工具、光学部品、半導体、電子部品の材として幅広く用いられており、今後さらに重要性が増すものと考えられる。ダイヤモンドは過去には天然に産出するものが工業用途に使用されたが、現在では人工合成されたものが中心である。ダイヤモンド単結晶は現在工業的には、全てそれらが安定である数万気圧以上の圧力下で合成されている。

【0003】このような高い圧力を発生する超高压容器は非常に高価であり、大きさにも制限があるため、高温高圧法による大型の単結晶合成には限界がある。不純物として窒素(N)を含んだ黄色を呈するIb型のダイヤモンドについては1cm級のものが高圧合成法により合成、販売されているがこの程度がほぼ限界と考えられている。また、不純物のない無色透明なIIa型のダイヤモンドの大きさは、天然のものを除けば数mm程度以下のさらに小さなものに限られている。

【0004】一方、高圧合成法と並んでダイヤモンドの合成法として確立されるに至った方法として気相合成法があげられる。この方法によっては数cm~10cmの比較的大面積のものが人工的に製造されているが、これらは通常は多結晶膜である。しかし、ダイヤモンドの用途の中でも特に平滑な面を必要とする超精密工具や光学部品、半導体などに用いられる場合は、単結晶ダイヤモンドを用いることが必要となる。

【0005】そこで、従来から気相合成法による単結晶ダイヤモンドをエピタキシャル成長により得る方法が検討されている。一般にエピタキシャル成長は、成長する物質を同種の基板上に成長させるホモエピタキシャル成長と、異種基板の上に成長させるヘテロエピタキシャル成長とが考えられる。ヘテロエピタキシャル成長では、これまで立方晶窒化硼素(cBN)、炭化珪素、珪素、ニッケル、コバルトなどが報告されている(特開昭63-224225、特開平2-233591、特開平4-

132687) が、ヘテロエピタキシャル成長により膜質のよい単結晶は得られていないため、ホモエピタキシャル成長による単結晶合成が有力と考えられる。ホモエピタキシャル成長では、高圧合成によるダイヤモンド I<sub>b</sub> 基板の上に高純度のダイヤモンドを気相からエピタキシャル成長させることにより、高圧で得られる I<sub>I</sub> a ダイヤモンドを上回る大きな I<sub>I</sub> a 単結晶ダイヤモンドを得ることができる。

【0006】また、同一の結晶方位に向けた複数のダイヤモンド基板、或いはダイヤモンド粒を用い、この上に一体のダイヤモンドを成長させることにより小傾角粒界のみを持ったダイヤモンドが得られることも期待されている(特開平3-075298、M. W. Geis, H. I. Smith, A. Argoitia, J. Angus, G. H. M. Ma, J. T. Glass, J. Butler, C. J. Robinson, R. Pryor: Appl. Phys. Lett. Vol. 58 (1991) p2485)。しかしながら、ホモエピタキシャル成長による単結晶合成には成長速度が小さく、高価なものとなってしまうという問題点があった。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】通常、ダイヤモンドの気相合成は、炭素(C)、水素(H)さらには、酸素(O)、不活性ガスなどを含むガスから行われる。ガス内の炭素の量を増やすことにより成長速度は大きくなるが、それとともに膜質は悪化する。現状の技術では、高純度の大面積のダイヤモンドをエピタキシャル成長させて高品質ダイヤモンド単結晶を成長させることができるが、良質な結晶が得られる{100}基板上のエピ成長では成長速度が2、3 μm/h、もしくはそれ以下と低いためにコストがかかりすぎるという問題点があった。{111}基板を用いることにより、{100}基板よりも高速な成膜が可能であるが、膜質では{100}基板上のエピに比べてかなり悪い結晶しか得られなかつた。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、ダイヤモンド基板上にダイヤモンド単晶基板上に気相から成長させる際に、導入ガスにわずかの窒素を入れることにより、膜質をそこなうことなく成膜速度を{100}エピタキシャル成長については5倍以上に上昇させられること、{111}エピタキシャル成長については膜質を向上させ且つ成長速度を2倍に増加させられることを見いだした。

【0009】本願の第1の発明は、少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)を含む導入ガスを用いて、ダイヤモンドの単結晶を気相からエピタキシャル成長させるダイヤモンドの合成法であって、ガス内の

[N]/[H]が3 ppm以上1000 ppm以下であることを特徴とするダイヤモンドの合成法に関するものである。

【0010】本願の第2の発明は、少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)、酸素(O)を含む導入ガスを用いて、ダイヤモンドの単結晶を気相からエピタキシャル成長させるダイヤモンドの合成法であって、ガス内の[N]/[C]が3%以上100%以下であることを特徴とする第1項に記載のダイヤモンドの合成法に関するものである。

【0011】さらに別の発明は、少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)、硼素(B)を含む導入ガスを用いてダイヤモンドの単結晶を気相からエピタキシャル成長させるダイヤモンドの合成法であって、ガス内の窒素原子の数密度に対する硼素原子の数密度の比率が0.01以上10以下であることを特徴とする第1項に記載のダイヤモンドの合成法に関するものである。

【0012】さらに別の発明は、少なくとも炭素(C)、水素(H)、窒素(N)を含む導入ガスを用いて、ダイヤモンドを気相からダイヤモンド以外の基板上に成長させる方法であって、ガス内の[N]/[H]が3 ppm以上1000 ppm以下となる条件下において、{100}配向したダイヤモンドを合成することを特徴とするダイヤモンドの合成法に関するものである。そして、本願請求項記載の各発明を組み合わせることによって目的に応じたダイヤモンドを得ることができる。

【0013】ここにおいて[N]、[H]、[O]、[C]などは気体中における各元素の原子数を示すものである。本願で用いることのできる炭素を含むガスとしては、例えはメタン、エタン、プロパン、ブタン等のパラフィン系飽和鎖状炭化水素、エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン系不飽和鎖状炭化水素、アレン、ブタジエンなどのジオレフィン系不飽和鎖状炭化水素や、芳香族炭化水素や一酸化炭素、二酸化炭素などのガスを用いることができる。また、窒素源として用いることのできるガスとしては窒素、アンモニア、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>やCH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>などのアミン類を用いることができる。また、酸素源としては、酸素、オゾン、H<sub>2</sub>O、一酸化炭素、二酸化炭素、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>などを用いることができる。また、アルコール、ケトンなどの酸素含有有機化合物などを用いることもできる。さらには、上記の各発明において貴ガスを添加することによって、ダイヤモンドのエピタキシャル成長速度が向上する。貴ガスとしては、Ar、Ne、Xeなどすべての貴ガスを用いることができるが、Arは特に手軽に用いることができ効果も大きい。

#### 【0014】

【作用】結晶が気相からの成長は、成長面において成長ユニットが結晶に取り込まれていくことによっておこる。ダイヤモンドの成長では、炭素原子が結晶にとり込まれていくわけであるが、これは表面上、どこにおいても起こるのではなく、活性度の高い場所において優先的に起こる。活性度の高い場所が増えるほど、成長速度は

増加する。

【0015】窒素は、これまで、膜質を悪くさせるマイナスの要因と考えられ、窒素を含まない条件下でよい膜が成長するとされている（例えば特開平4-104992）が、発明者らは、研究の結果、ダイヤモンド単晶基板上に気相から成長させる際に、導入ガスにわずかの窒素を入れることにより、結晶への取り込みサイトを増加させられることが明らかとした。窒素はどのような分子の形で導入されてもよいが、窒素分子、あるいはアンモニアなどが考えられる。窒素が活性な状態になる必要があるので、プラズマを用いたプロセスでは特に有効である。この効果は、特に{100}面において顕著であり、成膜速度を{100}エピタキシャル成長については5倍以上に上昇させることができ、{111}エピタキシャル成長については成長速度を2倍に増加させられることが可能となる。

【0016】成膜ガス内に窒素を導入することにより、窒素がダイヤモンド格子内にとりこまれる。結晶にとりこまれる窒素は、ダイヤモンドの用途によって、問題となる場合も考えられる。窒素ガスの添加による成膜速度の増加を利用し、なおかつ窒素の結晶への混入を低減させる方法としては、基板温度を1000°C以上にすることが有効であることがわかった。基板温度が1300°C以上となると、ダイヤモンドから黒鉛への相転移がおこってしまうため、1300°C以下とすることが望ましい。さらに好ましくは1100~1200°Cである。

【0017】窒素の添加量が少ない場合には、ダイヤモンドの成長速度は遅いが、得られたダイヤモンドの透明度等の膜質がよくなる。窒素の添加量を増やしていくと、ダイヤモンドの成長速度は早くなるが、ダイヤモンドの膜質が低下する。このような窒素の添加の効果を発明者は見出したものである。従って、用途と価格から窒素の最適な含有量を定めることができる。

【0018】導入する窒素の量は、水素原子数に対する窒素原子数の比率で3ppm以上で成膜速度上昇の効果が見られはじめ、30ppm以上で顕著に成膜速度が上昇する。300ppm以上までならば窒素の混入以外には顕著な膜質の悪化は見られないが1000ppmを越\*

\*えると、アモルファス成分が成長するようになる。従って3ppmから1000ppmの範囲が好ましいが、より好ましくは30ppm以上300ppm以下である。

【0019】赤外領域での光学的用途に用いる場合には300ppm以下では、窒素の吸収は見られないで、30ppm以上300ppm以下が好ましい。紫外から可視光領域での用途については赤外の場合に比べて、微量の窒素が吸収をもたらすため、80ppm以下が好ましい。しかし、窒素と一緒に硼素をドープさせることにより、成膜速度を上昇させ、かつダイヤモンド固有の透過特性を得ることができる。この場合には、200ppm程度の窒素を導入しても固有の吸収以外には吸収のないダイヤモンドを得ることができる。これらの効果は、単結晶ダイヤモンド上のホモエピタキシャル成長だけでなく、ヘテロエピタキシャル成長及び高配向膜を合成する場合にも有効である。特に、Siなどの立方晶の単結晶上の{100}エピタキシャル成長、及び{100}配向膜の作成に有効である。

#### 【0020】

##### 【実施例】

(実施例1) 1. 5mm×2mm、厚さ0.3mmの人工Ib型単結晶{100}基板を用意して、マイクロ波プラズマCVDによるエピタキシャル成長を行った。基板温度は1100°C、圧力90torrでおこなった。導入したガスはメタン6sccm (standard cubic cm)、水素300sccm、酸素2sccm及び窒素ガスである。窒素ガスの水素に対する濃度を0ppmから1%まで変えて20時間、成膜を行い、成膜速度、ラマン分光、2結晶X線回折による膜質評価を行った。ラマン分光では[ダイヤモンド以外の炭素であるアモルファスカーボンからの1550cm<sup>-1</sup>付近のピーク高さ]/[ダイヤモンドのピーク(1332cm<sup>-1</sup>付近)の高さ](Ia/I<sub>d</sub>)で評価した。2結晶X線回折では(400)反射の半値巾を測定した。結果は表1の通りであった。

#### 【0021】

##### 【表1】

[N] / [H]	0 ppm	3 ppm	10 ppm	30 ppm	100 ppm	300 ppm	0.1 %	0.3 %	1 %
成長速度 μm/h	1.1	1.3	1.8	3.9	5.8	5.7	6.0	5.2	5.8
ラマン Ia/I <sub>d</sub> %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	1.1	2.3
2結晶X線回折 の半値巾 (秒)	30	35	32	34	31	43	52	60	95

【0022】(実施例2) 2mm×4mm、厚さ0.5mmの天然のIIa単結晶ダイヤモンド基材を用意した。面方位は、{100}から10°傾いていた。これをYAGレーザーにより2mm×2mmの2つに分離し

た。一方の基材上に、マイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン2sccm、水素90sccm、水素中に1000ppmに希釈した窒素10sccmである。基材温度は9

50°C、圧力は100 torr、成膜時間は100時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、1m成長していることがわかった。

【0023】(比較例1) もう一方の基材上に、マイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 2 sccm、水素 100 sccmである。その他の条件は実施例1と同じ、即ち、基材温度は 950°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 100 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、150 μm 成長していることがわかった。

【0024】(実施例3) 3 mm × 3 mm、厚さ 0.5 mm の人工 I b 単結晶ダイヤモンド基材を用意した。面方位の {100} からの傾きは 1° 以内であった。この基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 3 sccm、酸素 1 sccm、水素 85 sccm、水素中に 1000 ppm に希釈したアンモニア 15 sccm である。基材温度は 1050°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 100 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、800 μm 成長していることがわかった。

【0025】(実施例4) 3 mm × 3 mm、厚さ 0.5 mm の人工 I b 単結晶ダイヤモンド基材を用意した。面方位の {110} からの傾きは 2° 以内であった。この基材上にRFプラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 3 sccm、酸素 1 sccm、水素 92 sccm、水素中に 1000 ppm に希釈したアンモニア 8 sccm である。基材温度は 1050°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 100 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、1.5 mm 成長していることがわかった。

【0026】(実施例5) 4 mm × 3 mm、厚さ 0.4 mm の天然 I a 単結晶ダイヤモンド基材を用意した。面方位の {111} からの傾きは 0.2° 以内であった。これをYAGレーザーにより 2 mm × 1.5 mm の大きさの 2 つに分離した。一方の基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 3 sccm、酸素 1 sccm、水素 90 sccm、水素中に 1000 ppm に希釈したアンモニア 10 sccm である。基材温度は 1050°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 50 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、500 μm 成長していることがわかった。RHEED (反射高速電子回折) により、単結晶が成長していることがわかった。

【0027】(比較例2) もう一方の基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 3 sccm、酸素 1 sccm、水素 100 sccm である。基材温度は 1050°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 50 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、400 μm 成長していることがわかった。RHEED (反射高速電子回折) により、成長したダイヤモンドは多結晶の部分があることがわかった。

【0028】(実施例6) 3 mm × 3 mm、厚さ 0.5 mm の人工 I b 単結晶ダイヤモンド基材を用意した。面方位の {100} からの傾きは 1° 以内であった。この基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 3 sccm、酸素 1 sccm、水素 85 sccm、水素中に 1000 ppm に希釈したアンモニア 15 sccm である。

10 基材温度は 1100°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 400 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、3.2 mm 成長していることがわかった。

【0029】成長したダイヤモンドの成長面を鏡面研磨し、さらに基板ダイヤモンドをエキシマレーザー加工により除去し、鏡面研磨した。目視では、わずかに黄色を呈する以外は透明であった。光透過特性を測定したところ、置換型窒素による吸収がわずかに見られた。SIMS (2次イオン質量分析) により、1 ppm の窒素が検出された。2結晶X線回折により、(400) 反射の半値巾を測定すると 40 秒であり、良好な結晶であることがわかった。

【0030】(実施例7) 4 mm × 4 mm、厚さ 0.5 mm の人工 I b 単結晶ダイヤモンド基材を 9 枚用意した。

すべての基材について、面方位の {100} からの傾きは 0.1° 以内であった。これらの基材上を同一平面上に方位を揃えて、12 mm × 12 mm の範囲に 3 × 3 に並べ、その上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 2 sccm、二酸化炭素 1 sccm、水素 100 sccm、水素中に 1000 ppm に希釈したアンモニア 1.2 sccm である。基材温度は 1120°C、圧力は 110 torr、成膜時間は 400 時間であった。成長したダイヤモンドは約 14 mm × 14 mm の大きさで一体化しており、成長後に成膜した厚みを調べると、2.4 mm 成長していることがわかった。成長したダイヤモンドの成長面を鏡面研磨し、さらに基板ダイヤモンドをエキシマレーザー加工により除去し、鏡面研磨した。目視では、わずかに黄色を呈する以外は透明であった。

【0031】(実施例8) 3 mm × 3 mm、厚さ 0.5 mm の人工 I b 単結晶ダイヤモンド基材を用意した。面方位の {100} からの傾きは 1° 以内であった。この基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 3 sccm、酸素 1 sccm、水素 80 sccm、水素中に 1000 ppm に希釈したアンモニア 15 sccm、水素中に 1000 ppm に希釈したジボラン 5 sccm である。基材温度は 1100°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 400 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、2.2 mm 成長していることがわかった。成

長したダイヤモンドの成長面を鏡面研磨し、さらに基板ダイヤモンドをエキシマレーザー加工により除去し、鏡面研磨した。目視では、完全に透明であった。透過特性の測定では、置換型窒素による吸収は見られなかった。S I M S (2次イオン質量分析)により、0.8 ppmの窒素と0.7 ppmの硼素が検出された。2結晶X線回折により、(400)反射の半値巾を測定すると30秒であり、良好な結晶であることがわかった。

**【0032】** (実施例9) 10mm×10mm、厚さ2.5mmの多結晶シリコン基材を用意した。この基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 3 sccm、酸素 1 sccm、水素 100 sccmである。基材温度は 1100°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 400 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、全面にわたって 1.0 mm 成長していることがわかった。

**【0033】** (比較例3) 10mm×10mm、厚さ\*20

\* 2.5mmの多結晶シリコン基材を用意した。この基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 3 sccm、酸素 1 sccm、水素 100 sccmである。基材温度は 1100°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 400 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、全面にわたって 1.0 mm 成長していることがわかった。

**【0034】** (実施例10) 10mm×10mm、厚さ1.5mmの単結晶(100)シリコン基材を用意した。この基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 3 sccm、酸素 1 sccm、水素 85 sccm、水素中に 1000 ppm に希釈したアンモニア 15 sccm である。基材温度は 1100°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 400 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、全面にわたって 3.5 mm 成長していることがわかった。X線回折により、{100}配向していることがわかった。

【0034】 (実施例10) 10mm×10mm、厚さ1.5mmの単結晶(100)シリコン基材を用意した。この基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。導入ガスは、メタン 3 sccm、酸素 1 sccm、水素 85 sccm、水素中に 1000 ppm に希釈したアンモニア 15 sccm である。基材温度は 1100°C、圧力は 100 torr、成膜時間は 400 時間であった。成長後に成膜した厚みを調べると、全面にわたって 3.2 mm 成長していることがわかった。RHEEDによる観察では、わずかにデバイリングが見られたが、単結晶を示すスポットも強く見られ、ヘテロエピタキシャル成長をしていることがわかった。

---

#### フロントページの続き

(72) 発明者 藤森 直治  
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
 電気工業株式会社伊丹製作所内

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Patent Publication (A)

(11) Patent Publication No. 7-277890

(43) Date of Publication: October 24, 1995

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	ID Code	Internal Ref. No.	FI	Theme Code
C 30 B	29/04	R	8216-4G	
C 23 C	16/26			

Request for Examination: Not yet requested

Number of Claims: 9 OL (Total pages: 6)

(21) Patent Application No. H6-65868

(22) Filing Date: April 4, 1994

(71) Applicant: 000002130

Sumitomo Electric Industries, Ltd.

5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka

(72) Inventor: Takashi CHIKUNO

c/o Itami Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd.,  
1-1, Koyakita 1-chome, Itami-shi, Hyogo

(72) Inventor: Takahiro IMAI

c/o Itami Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd.,  
1-1, Koyakita 1-chome, Itami-shi, Hyogo

(72) Inventor: Yukihiro OTA

c/o Itami Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd.,  
1-1, Koyakita 1-chome, Itami-shi, Hyogo

(72) Inventor: Naoharu FUJIMORI

c/o Itami Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd.,  
1-1, Koyakita 1-chome, Itami-shi, Hyogo

(74) Attorney: Tetsuji JODAI, Patent Attorney (and two others)

(54) [TITLE OF THE INVENTION]

METHOD FOR SYNTHESIZING DIAMOND

(57) [ABSTRACT]

To provide a vapor phase synthesis method for diamonds that synthesizes diamonds of high quality at a high rate of synthesis.

[CONSTITUTION] A diamond vapor phase synthesis method that uses a gas containing carbon, nitrogen, hydrogen, or these elements and oxygen or boron as a raw material gas, wherein the ratio of nitrogen atoms to hydrogen atoms is 3 ppm or higher and 1000 ppm or lower, or the ratio of oxygen atoms to carbon atoms is 3% or higher, and 100% or lower.

[EFFECT]

Diamond vapor phase synthesis can provide a higher quality diamond at a higher rate of synthesis by using a trace amount of nitrogen as a raw material gas.

[SCOPE OF CLAIMS]

[Claim 1] A diamond synthesis method that epitaxially grows single crystal diamond from a gas phase using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), and nitrogen (N), wherein  $[N]/[H]$  in the feed gas is 3 ppm or higher and 1000 ppm or lower.

[Claim 2] The diamond synthesis method according to Claim 1, that epitaxially grows single crystal diamond from a gas phase using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and oxygen (O), wherein  $[O]/[C]$  in the feed gas is 3% or higher and 100% or lower.

[Claim 3] The diamond synthesis method according to Claim 1, that epitaxially grows single crystal diamond from a gas phase using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), and nitrogen (N), wherein a main growth plane is either {100} or a plane shifted in a direction no more than 10° from {100}.

[Claim 4] The diamond synthesis method according to Claim 1, that epitaxially grows single crystal diamond from a gas phase using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), and nitrogen (N), wherein a

main growth plane is either {111} or a plane shifted in a direction no more than 10° from {111}.

[Claim 5] The diamond synthesis method according to Claim 1, that epitaxially grows single crystal diamond from a gas phase using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), and nitrogen (N), wherein a substrate temperature during growth is 1000°C or higher and 1300°C or lower.

[Claim 6] The diamond synthesis method according to Claim 1, that epitaxially grows single crystal diamond from a gas phase using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), and nitrogen (N), wherein an integrated diamond is grown on a plurality of substrates arranged in an aligned orientation.

[Claim 7] The diamond synthesis method according to Claim 1, that epitaxially grows single crystal diamond from a gas phase using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and boron (B), wherein the ratio of the number density of boron atoms to the number density of nitrogen atoms in the feed gas is 0.01 or higher and 10 or lower.

[Claim 8] A diamond synthesis method that causes growth of diamond from a gas phase on a substrate other than diamond using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), and nitrogen (N), wherein a {100} orientated diamond is synthesized under conditions where [N]/[H] in the feed gas is 3 ppm or higher and 1000 ppm or lower.

[Claim 9] A diamond synthesis method that grows single crystal diamond from a gas phase on a single crystal substrate other than diamond using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), and nitrogen (N), wherein [N]/[H] in the feed gas is 3 ppm or higher and 1000 ppm or lower.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[INDUSTRIAL FIELD OF APPLICATION]

The present invention relates to a diamond manufacturing method and processing method, and in particular relates to a method of manufacturing large diamonds, and especially single crystal diamonds that are used for semiconductor materials, electronic components, optical components, cutting tools, wear resistant tools, and precision tools and the like.

[0002]

[PRIOR ART]

Diamonds have many excellent characteristics such as high hardness and high thermal conductivity as well as high optical transmittance and a wide bandgap, and therefore are widely used as materials for various types of tools, optical components, semiconductors, and electronic components, and it is thought that their importance will continue to increase in the future. In the past, naturally produced diamonds were used for industrial applications, but currently artificially synthesized diamonds are primarily used. Single crystal diamonds are all currently industrially synthesized under pressures that exceed several tens of thousands of atmospheres where these diamonds are stable.

[0003] An ultra-high pressure container that generates these high pressures is extremely expensive, and is restricted in size, so there are limits to large size single crystal synthesis using a high temperature high pressure method. For Ib diamonds with a yellow color that contain nitrogen (N) as an impurity, the 1 cm class of diamond that is synthesized by a high pressure synthesis method and is currently being sold was thought to be close to the limit. Furthermore, the size of colorless clear IIa diamonds without impurities is restricted to several millimeters or smaller, with the exception of natural diamonds.

[0004] On the other hand, the gas phase synthesis method is a method of synthesizing diamonds that has reached the point of being comparable to the high pressure synthesis method. Using this method, diamond with a

relatively large surface area between several centimeters and 10 cm is artificially manufactured, but normally this diamond is a polycrystalline film. However, the use of single crystal diamond is necessary for diamond applications that require a particularly smooth surface such as when used for ultra precise tools, optical components, and semiconductors and the like.

[0005] Therefore, a method to obtain single crystal diamond by epitaxial growth using a gas phase synthesis method has been investigated in the past. Generally, epitaxial growth can be homoepitaxial growth where a substance is grown on a substrate of the same type of material, or

heteroepitaxial growth where growth is on a substrate of a different type of

material. In the past, heteroepitaxial growth for cubic boron nitride (cBN), silicon carbide, silicon, nickel, and cobalt and the like have been reported (Japanese Patent Publication Nos. 63-224225, 2-233591, and 4-132687), but

single crystal synthesis using homoepitaxial growth is thought to be disadvantageous because single crystals with good film properties were not achieved using heteroepitaxial growth. With homoepitaxial growth, highly pure diamond is epitaxially grown from a gas phase on a diamond (Ib) substrate using high-pressure synthesis, and thereby a large IIa single crystal diamond that is larger than a IIa diamond obtained by high-pressure can be obtained.

[0006] Furthermore, it is expected that diamond with only a small angle boundary can be obtained using a plurality of diamond substrates or diamond particles facing the same crystalline direction and growing a single diamond thereon (Japanese Patent Publication No. 3-075298, M. W. Geis, H.

I. Smith, A. Argoitia, J. Angus, G. H. M. Ma, J. T. Glass, J. Butler, C. J. Robinson, R. Pryor: Appl. Phys. Lett. Vol.58 (1991) p 2485). However, single crystal synthesis by homoepitaxial growth has a problem in that the growth rate is slow and the product is expensive.

[0007]

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

Normally gas phase synthesis of diamond is performed using a gas that contains carbon (C), hydrogen (H), oxygen (O), and an inert gas or the like. The growth rate can be increased by increasing the amount of carbon in the gas, but the corresponding film properties will be degraded. With current technology, a highly pure diamond with large surface area can be epitaxially grown and a high-quality single crystal diamond can be grown, but the rate of growth for epitaxial growth on a {100} substrate that can provide a good quality crystal is between 2 and 3  $\mu\text{m}/\text{h}$  or even less, so there is a problem with excessive cost. By using a {111} substrate, growth at a rate faster than that using a {100} substrate can be achieved, but the crystal that is obtained will be significantly inferior compared to epitaxial growth on a {100} substrate.

[0008]

#### [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS]

The present inventors have discovered that by adding a trace amount of nitrogen to the feed gas when growing single crystal diamond on a diamond substrate from a gas phase, the growth rate of {100} epitaxial growth can be increased by five times or more without a loss of film quality, and the film quality by {111} epitaxial growth can be improved while doubling the growth rate.

[0009] The first invention of the present application relates to a diamond synthesis method that epitaxially grows single crystal diamond from a gas phase using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), and nitrogen (N), wherein  $[\text{N}]/[\text{H}]$  in the feed gas is 3 ppm or higher and 1000 ppm or lower.

[0010] The second invention of the present application relates to the diamond synthesis method according to Claim 1, that epitaxially grows single crystal diamond from a gas phase using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and oxygen (O), wherein  $[\text{O}]/[\text{C}]$  in the feed gas is 3% or higher and 100% or lower.

[0011] Another invention relates to the diamond synthesis method according to Claim 1, that epitaxially grows single crystal diamond from a gas phase using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and boron (B), wherein the ratio of the number density of boron atoms to the number density of nitrogen atoms in the feed gas is 0.01 or higher and 10 or lower.

[0012] Yet another invention relates to the diamond synthesis method that causes growth of diamond from a gas phase on a substrate other than diamond using a feed gas comprising at least carbon (C), hydrogen (H), and nitrogen (N), wherein {100} orientated diamond is synthesized under

conditions where  $[N]/[H]$  in the feed gas is 3 ppm or higher and 1000 ppm or lower. Furthermore, diamonds for various objectives can be obtained by combining the inventions shown in the claims of the present application.

[0013] Herein, [N], [H], [O], and [C] and the like represent the number of each of the element atoms in the gas. Examples of the gases containing carbon that can be used with the present application include paraffin type saturated chain hydrocarbons such as methane, ethane, propane, butane, etc.; olefin type unsaturated chain hydrocarbons such as ethylene, propylene, butylene, etc.; and diolefin type unsaturated chain hydrocarbons such as allene; butadiene, etc.; and other as well as aromatic hydrocarbons, carbon monoxide, carbon dioxide, and other gases. Furthermore, examples of gases that can be used as the nitrogen source included nitrogen gas, ammonia,  $N_2H_4$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CH_3NH_2$  and other amines. Furthermore, examples of the oxygen source include oxygen gas, ozone,  $H_2O$ , carbon monoxide, carbon dioxide,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ , and the like. Furthermore, organic compounds containing oxygen such as alcohols and ketones and the like can also be used. In addition, with the aforementioned inventions, the rate of epitaxial growth of the diamond can be increased by adding a rare gas. Examples of rare gases that can be used include all of the rare gases such as Ar, Ne, and Xe and the like, but Ar in particular is easy to use and

has a strong affect.

[0014]

[FUNCTION]

Growth of crystals from a gas phase occurs when growth units are incorporated by the crystals on the growth surface. With diamond growth, carbon atoms are incorporated into the crystal, but this does not occur at all locations on the surface, but rather occurs preferentially at locations that have a high degree of activity. The rate of growth increases as the number of locations that have a high degree of activity increases.

[0015] Nitrogen was previously considered to be a negative factor that

degraded film quality, and good quality films are grown under conditions that do not contain nitrogen (for example, Japanese Patent Publication No. 4-104992), but the present inventors have discovered that during growth from a gas phase on a diamond single crystal substrate, the number of incorporating sites in the crystal is increased by the addition of a trace amount of nitrogen in the feed gas. The nitrogen can be introduced in any molecular form, including nitrogen gas molecules and ammonia and the like. The nitrogen must be activated, and a process that uses plasma is particularly effective. This effect is noticeable on the {100} plane, and the rate of growth for {100} epitaxial growth can be increased by a factor of five or more, and the rate of growth for {111} epitaxial growth can be increased by a factor of two.

[0016] By adding nitrogen to the growth gas, nitrogen will also be incorporated into the diamond lattice. The nitrogen that is incorporated into the crystal may cause problems depending on the use of the diamond. A method of increasing the rate of growth by adding nitrogen gas while at the same time minimizing the incorporation of nitrogen into the crystal by heating the substrate to a temperature of 1000°C or higher is known to be effective. If the substrate temperature is 1300°C or higher, a phase transition from diamond to graphite will occur, and therefore the

temperature is preferably 1300°C or lower. A temperature between 1100 and 1200°C is even more preferable.

[0017] If the amount of nitrogen added is low, the rate of diamond growth will be slow, but the film quality such as the transparency of the diamond obtained will be improved. If the amount of nitrogen added is too high, the rate of diamond growth will be fast, but the film quality of the diamond will be inferior. This effect of adding nitrogen was discovered by the inventors.

Therefore, the optimum amount of nitrogen to add can be determined by the application and the price.

[0018] As for the amount of nitrogen added, the effect of increasing the rate of growth was first observed when the ratio for the number of nitrogen atoms to the number of hydrogen atoms reached 3 ppm or higher, and the increase in the rate of growth was clearly noticeable at 30 ppm or higher. Noticeable degradation of the film quality excluding the presence of nitrogen was not observed until the ratio reached 300 ppm or higher, but when the ratio exceeded 1000 ppm, the growth occurred in the amorphous component. Therefore, a range between 3 ppm and 1000 ppm is preferable, but 30 ppm or higher and 300 ppm or lower is more preferable.

[0019] When used for optical applications in the infrared region, nitrogen absorption is not seen when the above ratio is 300 ppm or lower, so the ratio is preferably 30 ppm or higher and 300 ppm or lower. For applications in the ultraviolet through visible light regions, absorption is induced by a more minute amount of nitrogen as compared to in the infrared region, so the ratio is preferably 80 ppm or less. However, by doping with boron at the same time as nitrogen, the rate of growth can be increased and the transmittance that is inherent to diamond can be achieved. In this case, even if approximately 200 ppm of nitrogen is added, a diamond that does not show any absorption except for unique absorption can be obtained. This effect affects not only homoepitaxial growth on a single crystal diamond, but is also effective for heteroepitaxial growth and synthesis of highly oriented

films. In particular, it is also effective for {100} epitaxial growth on a cubic single crystal such as Si and for synthesis of {100} oriented films.

[0020]

[EXAMPLES]

(Example 1)

A 1.5 mm × 2 mm, 0.3 mm thick synthetic Ib single crystal {100} substrate was prepared, and epitaxial growth was performed using microwave plasma CVD. The process was performed at a substrate temperature of 1100°C and a pressure of 90 torr. The feed gas contained 6 sccm (standard cubic centimeter) of methane, 300 sccm of hydrogen gas, 2 sccm of oxygen gas, and nitrogen gas. The concentration of nitrogen gas to hydrogen was varied from 0 ppm to 1% over 20 hours while the film was formed, and then the rate of film forming and the quality of the film were evaluated using Raman spectroscopy and double-crystal x-ray diffraction.

The [peak height near 1550 cm<sup>-1</sup> from amorphous carbon that is carbon other than diamond]/[peak height (near 1332 cm<sup>-1</sup>) of diamond] (Ia/Id) was evaluated using Raman spectroscopy. The half-width of the (400) reflection was measured using double-crystal x-ray diffraction. The results were as shown in Table 1.

[0021]

[Table 1]

[N]/[H]	0 ppm	3 ppm	10 ppm	30 ppm	100 ppm	300 ppm	0.1%	0.3%	1%
Growth rate μm/h	1.1	1.3	1.8	3.9	5.8	5.7	6.0	5.2	5.8
Raman Ia/Id %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	1.1	2.3
Half-width of double- crystal x-ray diffraction (s)	30	35	32	34	31	43	52	60	95

[0022]

(Example 2)

A 2 mm × 4 mm, 0.5 mm thick natural IIa single crystal diamond substrate was prepared. The plane orientation was 10° from {100}. The substrate was divided into 2 pieces of 2 mm × 2 mm using a YAG laser. Diamond was grown on one substrate using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 2 sccm of methane, 90 sccm of hydrogen gas, and 10 sccm of nitrogen gas diluted to 1000 ppm in hydrogen gas. The substrate temperature was 950°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 100 hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 1 mm. [0023]

(Comparative Example 1)

Diamond was grown on the other substrate using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 2 sccm of methane and 100 sccm of hydrogen gas. The other conditions were the same as Example 1, namely the substrate temperature was 950°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 100 hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 150

[0024]

(Example 3)

A 3 mm × 3 mm, 0.5 mm thick synthetic Ib single crystal diamond substrate was prepared. The inclination from plane orientation {100} was within 2°. Diamond was grown on this substrate using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 3 sccm of methane, 1 sccm of oxygen gas, 92 sccm of hydrogen gas, and 8 sccm of nitrogen gas diluted to 1000 ppm in hydrogen gas. The substrate temperature was 1050°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 100 hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 800 μm.

[0025]

(Example 4)

A 3 mm × 3 mm, 0.5 mm thick synthetic Ib single crystal diamond substrate was prepared. The inclination from plane orientation {110} was within 2°. Diamond was grown on this substrate using the RF plasma CVD method. The feed gas consisted of 3 sccm of methane, 1 sccm of oxygen gas, 92 sccm of hydrogen gas, and 8 sccm of nitrogen gas diluted to 1000 ppm in hydrogen gas. The substrate temperature was 1050°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 100 hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 1.5 mm.

[0026]

(Example 5)

A 4 mm × 3 mm, 0.4 mm thick natural Ia single crystal diamond substrate was prepared. The inclination from plane orientation {111} was within 0.2°. The substrate was divided into 2 pieces with a size of 2 mm × 1.5 mm using a YAG laser. Diamond was grown on one substrate using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 3 sccm of methane, 1 sccm of oxygen gas, 90 sccm of hydrogen gas, and 10 sccm of nitrogen gas diluted to 1000 ppm in hydrogen gas. The substrate temperature was 1050°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 50 hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 500 µm. Single crystal growth was determined by RHEED (reflection high-energy electron diffraction).

[0027]

(Comparative Example 2)

Diamond was grown on the other substrate using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 3 sccm of methane, 1 sccm of oxygen gas, and 100 sccm of hydrogen gas. The substrate temperature was 1050°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 50

hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 400  $\mu\text{m}$ . The diamond that was grown was found by RHEED (reflection high-energy electron diffraction) to have a polycrystalline part.

[0028]

(Example 6)

A 3 mm  $\times$  3 mm, 0.5 mm thick synthetic Ib single crystal diamond substrate was prepared. The inclination from plane orientation {100} was within 1°. Diamond was grown on this substrate using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 3 sccm of methane, 1 sccm of oxygen gas, 85 sccm of hydrogen gas, and 15 sccm of ammonia diluted to 1000 ppm in hydrogen gas. The substrate temperature was 1100°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 400 hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 3.2 mm.

[0029] The growth surface where the diamond was grown was mirror polished, and the substrate diamond was removed by excimer laser, and then polishing was performed to a mirror surface. Visually, the material was transparent except for a slight yellow color. When the light transmittance was measured, a slight absorption due to substitution type nitrogen was observed. A nitrogen level of 1 ppm was detected using SIMS (secondary ion mass spectroscopy). The half-width of the (400) reflection was measured to be 40 seconds using double-crystal x-ray diffraction, and therefore the crystal quality was determined to be good.

[0030]

(Example 7)

Nine sheets of 4 mm  $\times$  4 mm, 0.5 mm thick synthetic Ib single crystal diamond substrate were prepared. The inclination from plane orientation {100} was within 1° for all of the substrates. The orientation of these substrates were aligned in the same plane in a 3  $\times$  3 arrangement in a

range of 12 mm × 12 mm, and diamond was grown thereon using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 2 sccm of methane, 1 sccm of carbon dioxide, 100 sccm of hydrogen gas, and 12 sccm of ammonia diluted to 1000 ppm in hydrogen gas. The substrate temperature was 1120°C, the pressure was 110 torr, and the film forming time was 400 hours. The diamond that was grown had a size of approximately 14 mm × 14 mm and had formed a single piece, and when the thickness of the film that was formed was measured after growth, the growth was determined to be 2.4 mm. The growth surface where the diamond was grown was mirror polished, and the substrate diamond was removed by excimer laser, and then polishing was performed to a mirror surface. Visually, the material was transparent except for a slight yellow color.

#### [0031]

#### (Example 8)

A 3 mm × 3 mm, 0.5 mm thick synthetic Ib single crystal diamond substrate was prepared. The inclination from plane orientation {100} was within 1°. Diamond was grown on this substrate using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 3 sccm of methane, 1 sccm of oxygen gas, 80 sccm of hydrogen gas, 15 sccm of ammonia diluted to 1000 ppm in hydrogen gas, and 5 sccm of diborane diluted to 1000 ppm in hydrogen gas. The substrate temperature was 1100°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 400 hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 2.2 mm. The growth surface where the diamond was grown was mirror polished, and the substrate diamond was removed by excimer laser, and then polishing was performed to a mirror surface. Visually, the material was completely transparent. When the transmittance was measured, absorption due to substitution type nitrogen was not observed. A nitrogen level of 0.8 ppm and a boron level of 0.7 ppm was detected using SIMS (secondary ion mass spectroscopy). The half-width of the (400)

reflection was measured to be 30 seconds using double-crystal x-ray diffraction, and therefore the crystal quality was determined to be good.

[0032]

(Example 9)

A 10 mm × 10 mm, 2.5 mm thick polycrystalline silicon substrate was prepared. Diamond was grown on this substrate using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 3 sccm of methane, 1 sccm of oxygen gas, 85 sccm of hydrogen gas, and 15 sccm of ammonia diluted to 1000 ppm in hydrogen gas. The substrate temperature was 1100°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 400 hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 3.5 mm across the entire surface. The orientation was determined by x-ray diffraction to be {100}.

[0033]

(Comparative Example 3)

A 10 mm × 10 mm, 2.5 mm thick polycrystalline silicon substrate was prepared. Diamond was grown on this substrate using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 3 sccm of methane, 1 sccm of oxygen, and 100 sccm of hydrogen gas. The substrate temperature was 1100°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 400 hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 1.0 mm across the entire surface.

[0034]

(Example 10)

A 10 mm × 10 mm, 1.5 mm thick single crystal (100) silicon substrate was prepared. Diamond was grown on this substrate using the microwave plasma CVD method. The feed gas consisted of 3 sccm of methane, 1 sccm of oxygen gas, 85 sccm of hydrogen gas, and 15 sccm of ammonia diluted to 1000 ppm in hydrogen gas. The substrate temperature was 1100°C, the pressure was 100 torr, and the film forming time was 400

hours. The thickness of the film that was formed after growth was measured and the growth was found to be 3.2 mm across the entire surface. By observation using RHEED, a slight Debye ring was observed, but a spot showing single crystal was clearly observed, and therefore heteroepitaxial growth was confirmed.